

REFERENCE 4

ACCESSION NUMBER: 100:122947 CA  
 TITLE: Sealants  
 PATENT ASSIGNEE(S): Nippon Carbide Industries Co., Inc., Japan  
 SOURCE: Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 12 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DOCUMENT TYPE: Patent  
 LANGUAGE: Japanese  
 INT. PATENT CLASSIF.: C09K003-10  
 ADDITIONAL: F16J015-14  
 CLASSIFICATION: 42-11 (Coatings, Inks, and Related Products)  
 FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1  
 PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 58176289	A2	19831015	JP 1982-59757	19820412
JP 02018356	B4	19900425		

ABSTRACT:

Soiling- and weather-resistant, tack-free sealants contain (meth)acrylate resins (no.-av. mol. wt. 1000-10,000, Mw/Mn 2.5-5.0, OH value 15-120) prepd. from CH<sub>2</sub>:C(R)CO<sub>2</sub>R<sub>1</sub> (R = H, Me; R<sub>1</sub> = alkyl) and CH<sub>2</sub>:C(R)CO<sub>2</sub>R<sub>2</sub> (R = H, Me; R<sub>2</sub> = H, hydroxyalkyl) in the presence of a chain-transfer agent. Thus, a mixt. of 192

parts Bu acrylate and 8 parts 2-hydroxyethyl acrylate at 90.degree. was treated

over 1 h with 7.0 parts 2-mercaptoethanol [60-24-2], and the temp. elevated by

the exothermic reaction was adjusted to 80-50 after 2 h. The reaction mixt. was then treated with 0.3 part Perbutyl PV divided into 5 equal portions at 30-min intervals and further polymd. for 2 h to give a 99.5%-solids polymer (I) having Mw/Mn 3.4 (11400/3400), OH value 41, viscosity 18,000 cP, and Tg -55.degree.. A tack-free sealant having excellent resistance to soiling, slumping, and bleeding was prepd. from I 100, TiO<sub>2</sub> 30, CaCO<sub>3</sub> 125, carbon black

1, Bu<sub>2</sub>Sn dilaurate 1, and Takenate L 1032 [89338-95-4] 120 parts. This sealant had elongation 570%, tensile strength 6.8 kg/cm<sup>2</sup>, and 50% modulus 1.4 kg/cm<sup>2</sup>.

SUPPL. TERM: urethanated acrylic rubber sealant  
 INDEX TERM: Vulcanizing agents  
 (isocyanates, for acrylic rubber sealants)  
 INDEX TERM: Chain-transfer agents  
 (mercapto compds., in manuf. of acrylic rubbers for sealants)  
 INDEX TERM: Sealing compositions  
 (urethanated acrylic rubbers)  
 INDEX TERM: Rubber, synthetic  
 ROLE: USES (Uses)  
 (acrylic, sealants)  
 INDEX TERM: 60-24-2 68-11-1, uses and miscellaneous 25619-76-5  
 ROLE: USES (Uses)  
 (chain-transfer agents, in manuf. of acrylic rubbers for sealants)  
 INDEX TERM: 37293-38-2 89338-95-4

0

FILE COPY

9

JP 58-176289

ROLE: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)  
(crosslinking agents, for acrylic rubber sealants)

INDEX TERM:

32409-50-0 38810-51-4 58792-74-8 63744-73-0  
64400-92-6

ROLE: USES (Uses)  
(rubber, isocyanate-cured, sealants)

(BA/MA/EMA)  
copolymer

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—176289

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 09 K 3/10  
// F 16 J 15/14

識別記号

庁内整理番号  
7419—4H  
7712—3J

⑬ 公開 昭和58年(1983)10月15日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 12 頁)

⑭ シーリング材用樹脂及びシーリング材組成物

⑫ 発明者 池田順一

富山県下新川郡入善町上野2383

⑯ 特 願 昭57—59757

⑪ 出 願 人

日本カーバイド工業株式会社

⑰ 出 願 昭57(1982)4月12日

東京都千代田区丸の内3丁目3

⑫ 発明者 島崎秀松

番1号

魚津市友道1984

⑬ 代理人 弁理士 小田島平吉 外3名

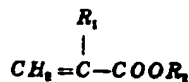
明 細 書

1 発明の名称

シーリング材用樹脂及びシーリング材組成物

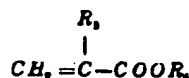
2 特許請求の範囲

1 式



(ここで、 $R_1$  はH又は $CH_3$ を示し、 $R_2$  はアルキル基を表わす)

の単量体及び式



(ここで、 $R_1$  はH又は $CH_3$ を示し、 $R_2$  はH又はヒドロキシアルキル基を表わす)

の単量体を主要成分とし、連鎖移動剤の存在下で共重合して得られた共重合体であつて、数平均分

子量が1000～10000で、 $M_w/M_n$  が

2.5～5.0であり、且つ水酸基価が15～120

のシーリング材用の(メタ)アクリレート系樹脂。

2  $R_1$  がヒドロキシアルキル基である特許請求の範囲第1項記載の樹脂。

3 連鎖移動剤が有機硫黄化合物である特許請求の範囲第1又は第2項記載の樹脂。

4  $R_2$  が炭素数4～8のアルキル基である特許請求の範囲第1～3項の何れかに記載の樹脂。

5 ガラス転移点が $-10^{\circ}C$ 以下である特許請求の範囲第1～4項の何れかに記載の樹脂。

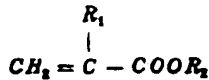
6  $\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ CH_2 = C - COOR_2 \end{array}$  の単量体が $\alpha$ -ブチルアクリレートである特許請求の範囲第1～5項に記載の樹脂。

7  $\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ CH_2 = C - COOR_2 \end{array}$  の単量体が $\beta$ -ヒドロ

キシエチルアクリレートである特許請求の範囲第1～6項の何れかに記載の樹脂。

B セメントモルタルに使用されるシーリング材用の樹脂である特許請求の範囲第2～7項の何れかに記載の樹脂。

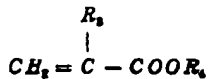
A (1) 式



(ここで、 $R_1$  はH又は $CH_3$ を示し、 $R_2$

はアルキル基を表わす)

の単量体及び式



(ここで、 $R_3$  はH又は $CH_3$ を示し、 $R_4$

はH又はヒドロキシアルキル基を表わす)

の単量体を、連鎖移動剤の存在下で共重合を行つて得られた共重合体であつて、数平均分子量が

とも同時に要求される。このようなシーリング材は、上記のような諸特性を有すると共にタツカフリーであり、塩埃等による汚染の少ないことや耐候性に優れていることも重要である。

従来、この様なシーリング材としては、(メタ)アクリレート系樹脂と多官能性イソシアネートよりなる二成分系のシーリング材が広く使用されている。このようなシーリング材用(メタ)アクリレート系樹脂については従来いろいろな改良の試みがなされており、例えば特開昭53-92868号ではポリマー末端に1ケのOH基及び/又はCOOH基、ポリマーの任意位置に1ケのOH基及び/又はCOOH基を有する(メタ)アクリレート系樹脂を用いることが提案されている。また特開昭55-18456号では、ポリマー中に1.7～10ケのOH基及び/又はCOOH基を有する(メタ)アクリレート系樹脂を用いることが

1000～10000で、 $M_w/M_n$  が2.5～5.0であり、且つ水酸基価が15～120のシーリング材用の(メタ)アクリレート系樹脂と

(2) 多官能性イソシアネート化合物と

からなるシーリング材組成物であつて、該樹脂と該多官能性イソシアネート化合物との配合割合が、樹脂の水酸基1当量当り多官能性イソシアネート化合物のNCO基が0.7～1.5当量であるシーリング材組成物。

3 発明の詳細な説明

本発明はシーリング材用(メタ)アクリレート系樹脂及びこれを用いたシーリング材組成物に関する。

構造物等の目地を充填するシーリング剤は、建材等の構造物の気候の変化に応じた目地の動きに追従できる高度の弾性を有することが要求され、またこれ等構造物に対する接着性に優れているこ

提案されている。之等の、(メタ)アクリレート系樹脂を用いたシーリング材は確かに弾力性及び接着性が良好な特性を示すが、反面高湿でスランプ(施工時の垂れ下り)を生じやすく且つ表面がたさに弱く、ねばつきがあり、気温が上ると顕著に衰われるなどの欠点を有することが判つた。本発明者等は、これ等の欠点を改良すべく鋭意研究を重ねた結果、物性面では、セメントモルタルやアルミサッシへの接着性に優れ、しかも高弾性で良好な耐候性を有し、且つ作業面では、スランプが無く、揮発成分がない、夏冬の温度による粘度変化の小さいシーリング材用(メタ)アクリル系樹脂を完成するに至つた。以下に本発明のシーリング材用の(メタ)アクリル系樹脂及びシーリング材組成物の詳細について説明する。

本発明のシーリング材用の(メタ)アクリレート系樹脂は、式



(ここで、 $R_1$  は $H$ 又は $CH_3$ を示し、 $R_2$  はアルキル基を表わす)

の単量体及び式



(ここで、 $R_1$  は $H$ 又は $CH_3$ を表し、 $R_2$  は $H$ 又はヒドロキシアルキル基を表わす)

の単量体を主要成分とし、連鎖移動剤の存在下で共重合を行つて得られた共重合体であつて、数平均分子量が10000~100000で、 $M_w/M_n$ が2.5~5.0であり、且つ水酸基価が15~120のシーリング材用の(メタ)アクリレート系樹脂である。

本発明のシーリング材用の(メタ)アクリレート系樹脂における式(I)の単量体及び式(II)の単量体

(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプテル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、 $n$ -オクチル(メタ)アクリレート等のオクチル(メタ)アクリレートがあり、上記例示の単量体の中でもメタアクリレートよりはアクリレートが更に好ましく、その中でも特にブチルアクリレートが好ましい。また式(I)の単量体は必要に応じて2種以上を併用することが出来る。

式(II)の $\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ CH_2=C-COOR_2 \end{array}$ で示される単量体としては、 $R_1$  は $H$ 又は $CH_3$ を表すが、好ましくは $H$ を表わし、 $R_2$  は $H$ 又はヒドロキシアルキル基、好ましくはヒドロキシアルキル基、特に好ましくはアルキル部分のC数が2~3のヒドロキシアルキル基を表わす。この様な式(II)の単量体の例としては2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレ

の構成割合としては、式(I)の単量体が80~98

重量%で式(II)の単量体が20~2重量%、好まし

くは式(I)の単量体が85~97重量%で式(II)の単

量体が15~3重量%が用いられる。式(I)の単量

体が98重量%を超えるとタック及び汚染性が低

下する傾向があり、また80重量%未満では伸び

が小さくなり、押し出し性も悪くなる傾向を示す。

本発明のシーリング材用の(メタ)アクリレ

ート系樹脂の原料単量体である式(I)の $\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ CH_2=C-COOR_2 \end{array}$

としては、 $R_1$  は $H$ 又は $CH_3$ を表すが、好まし

くは $H$ を表わし、 $R_2$  はアルキル基を表わすが、

好ましくは炭素数4~8のアルキル基を表わす。

この様な好ましい単量体としては、例えば $n$ -ブ

チル(メタ)アクリレート、 $sec$ -ブチル(メタ)

アクリレート、 $tert$ -ブチル(メタ)アクリレ

ート等のブチル(メタ)アクリレート、ペンチル

ート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、5-ヒドロキシヘキシルメタアクリレート、8-ヒドロキシオクチルアクリレート、アクリル酸、メタアクリル酸、があり、中でも2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、特に2-ヒドロキシエチルアクリレートが好ましい。また式(II)の単量体は必要に応じて、2種以上を併用することが出来る。

本明細書で式(I)の単量体及び式(II)の単量体を「主要成分」とするという語は、共重合した式(I)の単量体及び式(II)の単量体の合計量が、得られた共重合体当たり80重量%以上、好ましくは90重量%以上を占める意味で用いるものである。

本発明のシーリング材用の(メタ)アクリレート系樹脂は、上記式(I)の単量体、式(II)の単量体以外に連鎖移動剤及び/又は重合開始剤に由来する

構成単位を含むことは勿論、式(I)及び式(II)以外の共重合可能な単量体を必要に応じ含有してもよい。この様な単量体の第三成分としては、例えばビニルエステル類、ビニルエーテル類、ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチレンカルタニトリル、*N*、*N*-ジメチルアミノエチルアクリレート、アタジエン、スチレン、クロロプレン、アクリル酸アミドなどが挙げられる。これら不飽和単量体の種類および使用割合は弾性シーリング剤の使用目的に応じて適宜決定すればよい。

本発明のシーリング材用(メタ)アクリレート系樹脂は、前記式(I)及び式(II)の単量体を主要成分とする共重合体であつて、数平均分子量( $M_w$ )が1,000~10,000であり、重量平均分子量/数平均分子量(以下「 $M_w/M_n$ 」という)の比が2.5~5.0であり、且つ水酸基価が15~

25~40の範囲の $M_w/M_n$ が好ましい。 $M_w/M_n$ を2.5~5.0の範囲に調節するには、重合温度において分解速度の速い重合開始剤と速い重合開始剤等の組合せや連鎖移動剤等の選択によつてなされる。

また、本発明のシーリング材用(メタ)アクリレート共重合体の水酸基価は15~120、好ましくは20~80、最も好ましくは25~60である。水酸基価が15未満と低くすぎると接着力が劣り且つタックフリーとならないので好ましくなく、一方120を超えて高すぎると高弾性が失なわれるので好ましくない。故ていう「水酸基価」とは、試料1gから得られるアセチル化物に結合している酢酸を中和するに要する水酸化カリウムの当量をいい、JIS-K-0070-1966の記載の方法によつて測定した水酸基価をいうもので、従つて2-ヒドロキシエチルアクリレート

120でなければならない。共重合体の数平均分子量が1,000未満と小さ過ぎるとタック性が出てゴミが付着し汚れ易くなり、またコンクリート等基体への移行が起るので好ましくない。一方10,000を超えて大きすぎると樹脂の柔軟性が低下し弾性も小さく、流動性が失われ作業性が悪くなるので好ましくない。好ましくは1,000~8,000、より好ましくは1,500~8,000の数平均分子量の共重合体が用いられる。

一方、共重合体の $M_w/M_n$ が2.5~5.0であることは本発明のシーリング材用(メタ)アクリレート系共重合体としては極めて重要である。 $M_w/M_n$ が2.5未満と小さすぎるとスランプ(施行時の垂れ下り)が生じ且つ夏季粘度低下を来して好ましくなく、一方 $M_w/M_n$ が5.0を超えて大きすぎると高ゴム弾性が失なわれ、また粘度も高くなるので作業上好ましくない。特に

等の式(II)の単量体に基づく構成単位が有するOH基やチオグリセロールや2-メチルカプトエタノール等の連鎖移動剤に基づく構成単位が有するOH基、或いは1,1ジヒドロキシシクロヘキサノンパーオキサイド、アゾビスシアノペンタノール等の重合開始剤に基づく構成単位が有するOH基等のOH基の総量をいう。

本発明の(メタ)アクリル系重合体のガラス転移点(以下「 $T_g$ 」という)は、好ましくは-10℃以下、更に好ましくは-40℃であり、 $T_g$ が-10℃を超えて高すぎると、高ゴム弾性が失なわれるので好ましくない。本明細書でいう $T_g$ は以下の方法によつて決定されるものをいう。

又本発明のガラス転移点(以下、「 $T_g$ 」と略することあり)とは、L. E. ニールセン著、小野木宜治訳「高分子の力学的性質」11頁~33頁に記載されているような一般の高分子で測定さ

れる $T_g$ であり、共重合体の場合は同番26～27頁に記載されている計算 $T_g$ である。

即ち共重合体の $T_g$ は次式によつて計算されたものである。

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} + \dots + \frac{W_n}{T_{gn}}$$

(但し $W_1 + W_2 + \dots + W_n = 1$ )

ここで $T_g$ とは共重合体ガラス転移温度であり絶対温度に換算し計算する。 $T_{g1}$ ,  $T_{g2}$ ……および $T_{gn}$ は成分1、成分2……、および成分 $n$ のそれぞれ純粋な単独重合体1、2……および $n$ のガラス転移温度であり絶対温度に換算し計算する。 $W_1$ ,  $W_2$ ……および $W_n$ はそれぞれの成分の重量分率である。

本発明の(メタ)アクリル系重合体の重合に使用される重合開始剤としては、一般に用いられている重合開始剤がいずれも使用でき、たとえばベ

はメチルメルカプタン、エチルメルカプタン、ブチルメルカプタン、オクチルメルカプタン、ラウリルメルカプタン、フェニルメルカプタン、シクロヘキシルメルカプタン、ジメルカプトジエチルエーテル、ジメルカプトジエチルスルフィド、ジメルカプトジプロピルエーテルなどさらには、 $\alpha$ -メルカプトエタノール、 $m$ -メルカプトフェノール、チオグリセロール、1-チオグリセリン、1,2-チオグリセリン、2-メルカプトエタノール、3-メルカプトプロパノール、4-メルカプトブタノール、チオジエチレングリコール、ジチオエリトリール、2,3-ジメルカプト-1-プロパノール、メルカプトナフトール等のOH基を有するものや、またチオグリコール酸、チオコハク酸、チオサリチル酸、チオフマル酸、チオオキサル酸、ジメルカプトコハク酸、チオジグリコール酸、ジチオジグリコール酸、メルカプトブ

ンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、アソビスイソブチロニトリル、ジ- $n$ -プロピルパーオキシジカーボネート、1-ブチルハイドロパーオキシド、660-ブチルパーオキシド、1-ブチル-2-エチルヘキサノエート、などが挙げられ、通常は不飽和単量体100重量部に対して0.05～1.0重量部の割合で使用すればよいが、この重合開始剤によつて共重合体の分子量を低い値に調節したいときにはこれ以上の量を使用することができる。

また、連鎖移動剤としては、重合の途中で重合連鎖を移動しうる能力の大きな化合物であればよく、例えば四塩化炭素、四臭化炭素、三塩化酢酸やメルカプタン誘導体等の有機硫黄化合物が挙げられるが、好ましくは有機硫黄化合物が用いられる。この様なメルカプタン誘導体としては、例え

ロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、チオフエンジカルボン酸、チオナフテン-2-カルボン酸、チオフエンテトラカルボン酸、チオジプロピオン酸等のCOOH基を有するものがあるが、OH基を有するものが特に好ましく、その中でも2-メルカプトエタノール、メルカプトフェノール、メルカプトブタノール、メルカプトプロパノール、1,2ジチオグリセリン、チオグリセロールなどが特に好ましい。これらの連鎖移動剤は、不飽和単量体100重量部に対して通常0.1～1.5重量部の割合で使用されるが、この使用量を変えることにより低分子量共重合体の分子量を変化させることができる。分子量の調節は重合開始剤の量を変化させることによつてもなし得るが、たとえば重合開始剤を多量に使用して分子量を低下させようとする場合には、重合発熱が大きくなつて重合操作上非常な困難を来す。ところが連鎖

移動剤を使用する場合には発熱が少なく、低分子量共重合体の製造を容易にせし得る。

前記式(I)の単量体、式(II)の単量体及び前記ビニルエステル類等の第三成分の単量体を共重合させるには一般に知られている任意の重合方法、例えば高圧下、加圧下で塊状重合、懸濁重合、乳化重合、溶液重合法等、当該分野で行われている通常のラジカル重合法により重合するが、分子量が比較的小さいものが得られやすい点から溶液重合、塊状重合が好ましい。

重合に際し単量体混合物の仕込み方法は重合当初から全量を一括して仕込んでよいし、はじめに一部だけを仕込み残りの混合物を重合反応の進行とともに滴下法で徐々に仕込んでよい。後者の方法はとくに重合発熱が問題になりやすいものに対して有利であり、温度、時間などの重合条件はゲル状共重合体が生じないように或いは未反応

の単量体ができるだけ残存しないように調節する。未反応の単量体の残存は共重合体の溶剤の如き作用を行なうからシーラントとして施工時の臭気、施工後の目やせなどを起こし好ましくない。

重合開始剤は、前記単量体と連鎖移動剤との混合物が仕込まれた内容が所定の重合温度になり、しかも重合槽内の空気を窒素などの不活性気体で十分に置換してから添加するとよい。

溶剤を使用するならば、たとえば $\alpha$ -ヘプタン、 $\alpha$ -ヘキサン、トルエン、キシレン、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、イソプロパノールなどの溶剤を使用すればよい。

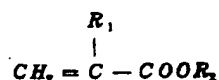
重合温度は、単量体および重合開始剤の種類により異なるが、一般に約20~120℃の範囲が好適である。もし重合温度が高くなりすぎて発熱が激しすぎるときは水冷などの手段により適当に

調節する。

重合時間は主として上記重合温度および単量体の種類に依存する。

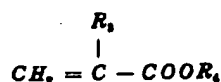
本発明のもう一つの目的であるシーリング剤組成物は、上記のシーリング材用(メタ)アクリレート系樹脂及び多官能性イソシアネート化合物を含有してなるシーリング材組成物であつて、詳しくは

(I) 式



(ここで、 $R_1$  はH又は $CH_3$ 、好ましくはHを表わし、 $R_2$  はアルキル基好ましくは炭素数4~8のアルキル基を表わす)

の単量体、及び式



(ここで、 $R_3$  はH又は $CH_3$ 、好ましくは $CH_3$ を表わし、 $R_4$  はH又はヒドロキシアルキル基、好ましくはヒドロキシアルキル基、特に好ましくはアルキル部分が炭素数2~8のヒドロキシアルキル基を表わす)

の単量体を主要成分とし、連鎖移動剤の存在下で共重合を行つて得られた共重合体であつて、数平均分子量が1,000~10,000、好ましくは1,000~8,000、特に好ましくは1,500~6,000で、 $M_w/M_n$ が2.5~5.0、好ましくは2.5~4.0であり、且つ水酸基価が15~120、好ましくは20~80、特に好ましくは25~60のシーリング材用の(メタ)アクリレート系樹脂と。

(2) 多官能性イソシアネート化合物とからなるシーリング材組成物であつて、該樹脂と該多官能性イソシアネート化合物との配合割合が、



該樹脂の水酸基1当量当り多官能性イソシアネート化合物のNCO基が0.7~1.5当量であるシーリング材組成物であり、特にコンクリート基地及びアルミサッシ、最適にはコンクリート基地に対して好適であり優れた接着力を有する。

本発明の上記多官能性イソシアネート化合物とは、1分子中に2又は2以上のイソシアネート基を有する化合物をいうもので、そのような多官能性イソシアネート化合物としては、たとえばトリレン2・4-ジイソシアネート、トリレン2・6-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4・4'-ジイソシアネート、ナフタレン1・5-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリサンジイソシアネート、メタキシレンジイソシアネート、1モルのトリメチロールプロパンと3モルのトリレンジイソシアネートの反応生成物もしくは1モルの

ポリエチレングリコール、1モルのポリプロピレングリコールや1モルのポリオキシテトラメチレングリコールと2モルのトリレンジイソシアネートの反応生成物の如きポリオールと各種イソシアネートとの反応生成物、三量化もしくは多量化イソシアネート、高温でイソシアネート基を遊離するたとえばポリイソシアネートとフェノールの反応生成物などが挙げられる。

好適な多官能性イソシアネート化合物としては、ポリトリレンジイソシアネート、ポリヘキサメチレンジイソシアネート、ポリキシレンジイソシアネート、ポリジフェニルメタンジイソシアネート、ポリオールと各種イソシアネートよりなるイソシアネートプレポリマーを挙げることができる。

本発明のシーリング材組成物における(メタ)アクリレート系樹脂と多官能性イソシアネート化合物の配合比は、樹脂の水酸基1当量当り多官能

性イソシアネート化合物のNCO基が0.7~1.5当量、好ましくは0.8~1.2当量である。0.7当量未満であるとタックフリーが得ず接着力、高弾性が低下し、耐薬品性も低下するので好ましくない。一方1.5当量を超えると高弾性が失われ、耐候性も低下し脆くなるので好ましくない。

本発明のシーリング材組成物は、(メタ)アクリレート系樹脂及び多官能性イソシアネート化合物の外、必要に応じて触媒、充填剤が添加される。このような触媒としては、たとえばジブチルチンジラウレート、モノブチルチンオキシド、ジブチルチンジラウレート、スタナスオクテートの如き金属化合物もしくはトリエチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、ジメチルベンジルアミンなどのアミン類などが使用できる。添加量は低分子量共重合体100重量部に対し通常0.01~5重量部でよい。

この発明で用いる充填剤は、この発明の弾性シーリング材の強度を向上させるとともにシーリング材の粘度を適度なものと作業性を向上させるためのものであつて、たとえば炭酸カルシウム、シリカ粉、タルク、ガラス粉、マグネシア、粘土粉、酸化チタンなどが好ましく用いられる。その添加割合は(メタ)アクリレート系共重合体100重量部に対して30~200重量部とするのがよく、これよりも少ない量では所望の強度を有するものが得にくく、またあまり多すぎると硬化物の伸び率が低くなつて好ましい弾性特性を得ることが難しい。

この発明の弾性シーリング材は上述した成分以外に一般のシーリング材に使用されるような可塑剤、顔料、老化防止剤、防カビ剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、オゾン劣化防止剤、粘着付与剤、チキソトロップ剤などを添加することもできる。

次に実施例によりこの発明をさらに具体的に説明する。なお以下において部とあるは重量部を示す。

#### 実施例 1 (シーリング材用樹脂 A-1)

滴下装置、攪拌機、置流冷却、温度計を備えた加圧反応装置に BA 19.2 部、2HBA 8 部、を加え攪拌しながら 90℃ に昇温した。昇温したところで 7.0 部の 2-メルカプトエタノールを逐次添加した約 1/2 添加したところで急に発熱し 120 ~ 135℃ まで上昇したが、そのまま滴下を続け約 60 分間で滴下を終了した。そのまま反応を続け 2 時間後に 80 ~ 85℃ に制御されたところで、パーアチル P.V. (日本油脂製) 0.3 部を 30 分毎 1/2 ずつ 5 回に分割添加し、5 回目添加後 2 時間反応を続行した。不揮発分 99.5% の低分子量共重合体 A-1 を得た。

この低分子量共重合体の  $\overline{M}_w / \overline{M}_n$  が 11400 /

3400 = 3.4、水酸基価 41、粘度 18000

cps であり、 $T_g$  = 55℃ であった。

#### 実施例 2 (シーリング材用樹脂 A-2)

滴下装置、攪拌機、置流冷却器、温度計を備えた反応装置にエチルセロソルブ 80 部、 $\alpha$ -ラウリルメルカプタン 8 部を入れ、攪拌しながら 110℃ に昇温した。昇温した後、BA 4.4 部、2EHA 5.0 部、2HBA 6 部、パーアチル PV 4 部、パーアチル A 4 部 (日本油脂製) の混合物を約 3 時間で連続的に滴下し、添加終了したのち 1 時間反応を続け、さらにパーアチル PV 0.5 部を加え 2 時間反応を続行した。得られた反応液を減圧下で濃縮し不揮発分 98.5% の低分子量共重合体 A-2 を得た。この低分子量共重合体の  $\overline{M}_w / \overline{M}_n$  が 14900 / 5300 = 2.8、水酸基価 27.8、粘度 48000 cps であり、 $T_g$  = 56℃ であった。

#### 実施例 3 (シーリング材用樹脂 A-3)

アチルアクリレート 9.1 重量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 9 重量部、2-メルカプトエタノール 3.5 重量部を用いた以外は、実施例 1 と同様に重合を行つて低分子量共重合体 A-3 を得た。結果を第 1 表に示す。

#### 実施例 4 (シーリング材用樹脂 A-4)

アチルアクリレート 8.5 重量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 1.5 重量部、2-メルカプトエタノール 3.5 重量部を用いた以外は実施例 1 と同様に重合を行い低分子量共重合体 A-4 を得た。結果を第 1 表に示す。

#### 実施例 5 (シーリング材用樹脂 A-5)

実施例 2 と同様の反応装置にベンゼン 40 重量部、メチル  $\alpha$ -プロピルケトン 40 重量部、 $\delta$ -ドデシルメルカプタン 5 重量部を入れ、攪拌しながら 80℃ に昇温した後、アチルアクリレート

8.5 重量部、2-エチルヘキシルアクリレート

1.3 重量部、アクリル酸 3 重量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 1.0 重量部、過酸化ベンゾイル 3 重量部、パーロイル IPP 4 重量部 (日本油脂製) の混合物を約 2 時間で連続的に滴下し、添加終了したのち、1 時間反応を続けさらに過酸化ベンゾイル 0.5 重量部を加え、1 時間反応を続行した。反応液を減圧下で濃縮し不揮発分 99% の低分子量共重合体 A-5 を得た。結果を第 1 表に示す。

#### 実施例 6 (シーリング材用樹脂 A-6)

実施例 3 と同様の反応装置にアチルアクリレート 7.4 重量部、メチルアクリレート 1.0 重量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 1.6 重量部を加え、攪拌しながら 65℃ に昇温し、昇温したところでメルカプトフェノール 6.5 重量部を加え、そのまま 3 時間反応を続けたのち、パーアチル PV

0.4重量部を30分毎にずつ4回で分割添加し、2時間反応を続行し、低分子量共重合体A-6を得た。結果を表-1に示す。

#### 実施例 7 (シーリング材用樹脂A-7)

2-エチルヘキシルアクリレート85重量部、エチルアクリレート10重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート5重量部、チオグリコール酸1重量部を用いた以外は実施例1と同様に重合を行つて、低分子量共重合体A-7を得た。結果を第1表に示す。

#### 比較例 1 (シーリング剤用樹脂A-8)

実施例2と同様の反応装置にアチルアクリレート87重量部、アクリロニトリル9重量部、アクリル酸2重量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート8重量部の混合物の5gを入れ、攪拌しながら真空置換し70℃に昇温する。昇温したところでV-65(和光純薬製)0.1重量部を加え30分

間反応後、残り%のモノマー混合物にV-65、

0.2重量部を加え、これを2時間で逐次添加しその後2時間熟成を行つた、不揮発分97.5%の低分子量共重合体A-8を得た。結果を第1表に示す。

#### 比較例 2 (シーリング材用樹脂A-9)

アチルアクリレート100重量部、2-メルカプトエタノール6重量部を用い、反応温度90℃で行つた以外は、実施例6と同様に重合を行い低分子量共重合体A-9を得た。結果を第1表に示す。

#### 比較例 3 (シーリング材用樹脂A-10)

アチルアクリレート60重量部、2-エチルヘキシルアクリレート17重量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート23重量部、2-メルカプトエタノール5重量部を用いた以外、実施例1と同様に重合を行つて低分子量共重合体A-10を得

た。結果を第1表に示す。

#### 比較例 4 (シーリング材用樹脂A-11)

実施例2と同様の反応装置にベンゼン100重量部、ラウリルメルカプタン5重量部、メチルアクリレート65重量部、エチルアクリレート20重量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート6重量部、パーアチルB(日本油脂製)3重量部を用い、反応温度80℃で行つた以外は実施例2と同様に重合を行い低分子量共重合体A-11を得た。結果を表-1に示す。

#### 比較例 5 (シーリング材用樹脂A-12)

実施例2と同様の反応装置でエチルアクリレート78重量部、アチルアクリレート17重量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート25重量部、ラウリルメルカプタン24重量部、アソビスイソブチロニトリル0.3重量部を用いた以外は、比較例1と同様に重合を行つて低分子量共重合体A-12を得た。結果を第1表に示す。

第 1 表

	樹脂A	樹脂組成 (重量%)	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	水酸基価	T <sub>g</sub> (°C)	粘度(c.p.s)
実施例1	A-1	BA-2HHA-2ME: 93 4 3	3400	3.4	41	-55	18000
" 2	A-2	BA-2EHA-2HEA 44 50 6	5300	2.8	28	-58	48000
" 3	A-3	BA-2HEA-2ME: 88 9 3	3500	3.3	63	-53	21000
" 4	A-4	BA-2HEA-2ME: 82 15 3	4100	3.0	90	-59	27500
" 5	A-5	BA-2EHA-AA-2HEA 74 13 3 10	2800	4.7	46	-49	19500
" 6	A-6	BA-MA-2HEA-MP 69 9 15 6	2100	2.8	97.5	-44	6400
" 7	A-7	2EHA-EA-2HEMA-TGA 79 9 5 7	1400	3.0	19	-53	3800
比較例1	A-8	BA-AN-AA-2HEA-TGA 79 9 3 8 3	4030	1.9	36	-42	23000
" 2	A-9	BA-2ME: 94 6	1500	1.7	39	-57	1800
" 3	A-10	BA-2EHA-2HEA-2ME: 57 18 22 3	2800	3.7	132	-47	10500
" 4	A-11	MA-EA-2HEA 65 29 6	2650	2.8	27.5	-4	755000
" 5	A-12	EA-BA-2HEA-AA 78 17 25 25	5500	2.0	11	-29	180000

表中の略号は次の如し:

AA: アクリル酸

BA: アクリル酸ブチル

MA: アクリル酸メチル

EA: アクリル酸エチル

2EHA: アクリル酸2エチルヘキシル

2HEMA: メタクリル酸2エチルヘキシル

AN: アクリロニトリル

MP: メルカプトフェノール

2ME: 2メルカプトエタノール

TGA: テオゲリコール酸

実施例 8 (シーリング材)

実施例1で合成した低分子量共重合体樹脂(A-1)100部に酸化チタン30部、炭酸カルシウム125部、カーボンブラック1部、ジブチルチンジラウレート1部をニーダーであら練りしたのち、3本ロールで充分混練りし、これにタケネ

ートL-1032、120部を加え脱泡しながら均一に混合し、本発明のシーリング材とした。その特性を第3表に示す。

実施例9~17, 比較例6~12

(シーリング材)

第3表のシーリング材配合によつた以外は実施例8と同一の条件でシーリング材を製造した。その特性を第3表に示す。

物性測定法:

○引張特性

離型紙張りの上にシーリング材を厚み約3~3.5mmになる様、泡の入らぬよう平らにならし、室温×7日間養生した後、50℃±5℃で7日間養生、室温で24時間放置後、JIS-K-6301に規定する1号形ダンベル状試験片に打抜きJIS-A-5757に準じ測定。

○かたさ

厚さ12～13mm型ワクにシーリング材を表面に塗布し、

が平滑にかつ泡の入れぬようつめ、室温×10日

間、50±3℃×10日間養生し、スプリング式

かたさ試験（島津製作所製）でJIS-K-63

01に準じ測定。

○タック、スランプ、汚染性、フリージング、押

出し性はJIS-A-5757に準じ測定。

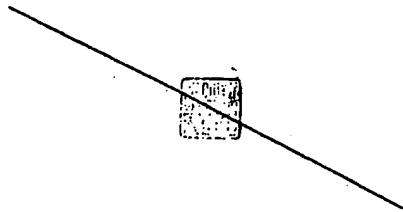
タック及び汚染性の表示

○：なし

△：わずかにあり

×：あり

××：強くあり



第 2 表 （シーリング材配合）

		実 施 例										比 較 例							
部		8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	6	7	8	9	10	11	12	
シー リ ン グ 材 配 合 部	樹 脂	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	酸化チタン	30	25	38	50	32	50	21	26	33	21	28	29	66	24	18	21	39	
	炭酸カルシウム	125	100	157	200	127	210	86	103	131	90	112	116	264	100	73	85	155	
	カーボン	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	ジブチルチンシラウ レート	1.0	1.0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.0	1.0	0.5	1.0	1.0	1.0	1.5	1.0	1.0	1.0	1.5	
	多官能性イソシアネ ート	120	82	185	264	135	285	56	88	142	64	106	115	368	81	38	55	186	
配 合 種 類 部	アクリレート系樹脂	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-1	A-1	A-6	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12	A-1	A-1	
	多官能性イソシアネ ート化合物	タケネート* L-1032						コロネート** 4080	タケネート* L-1032	コロネート** HL	タケネート* L-1032								
OH/NCO		1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/0.8	1/1.3	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/0.5	1/1.7	

〔注〕 \* 武田製薬（株）製

\*\* 日本ポリウレタン（株）製

第 3 表 (シリコン樹脂性アダー)

	引 張 り 特 性 (25℃)			タック		スランプ(mm)		汚染性	ブリージング 枚 - mm	かたさ(HS)		押出し性 秒
	伸び%	引張り強度(kg/cm)	50%モジュラス(kg/cm)	25℃	60℃	25℃	70℃			25℃	60℃	
実施例												
8	570	6.8	1.4	○	○	0	0	○	0	16	13	5.5
9	620	6.5	1.2	○	○	0	0	○	0	14	13	4.9
10	590	6.5	1.3	○	○	0	0	○	0	15	14	5.0
11	515	7.5	1.1	○	○	0	0	○	0	16	16	6.2
12	470	5.6	1.6	○	△~○	0	0	○	0	11	11	2.9
13	490	5.5	1.0	○	○	0	1	○	0	15	14	4.2
14	680	7.4	0.8	○	△~○	0	2	○	0	13	13	8.1
15	640	6.1	1.3	○	△	0	2~3	○	0	12	10	4.2
16	550	7.3	1.6	○	○	0	0	○	0	14	13	7.5
17	480	8.0	0.9	○	○	0	0	○	0	13	11	7.5
比較例												
6	530	4.0	1.2	△	×	0	1	○	0	7	6	3.9
7	570	2.5	0.4	×	XX	1~2	3	△	1~3	5	3	5.2
8	170	10.4	2.3	○	○	0	0	○	0	23	23	11.3
9	165	12.0	3.3	○	○	0	0	○	0	25	25	12.8
10	780	8.0	0.3	×	XX	0	1~2	△	0	7	4	4.2
11	ベタつきが強く測定せず			XX	—	4	7	×	3~5	4	3	2.0
12	850	1.0	0.2	×	XX	1~2	4	×	1~3	5	7	4.5